

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-70302

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 27 K 5/00

識別記号

B

庁内整理番号

9123-2B

⑬ 公開 平成4年(1992)3月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 改質木材の製造方法

⑯ 特 願 平2-173798

⑰ 出 願 平2(1990)6月30日

⑱ 発 明 者 恵 崎 陽 一 郎 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内

⑲ 出 願 人 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

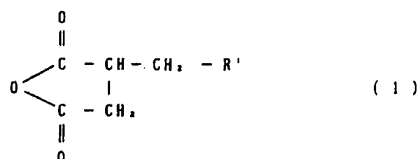
## 明 細 書

## 1 発 明 の 名 称

改質木材の製造方法

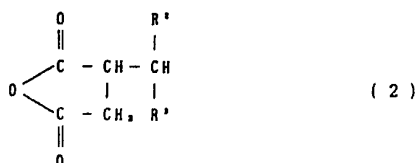
## 2 特 許 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式(1):



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数3~29のアルキル基またはアルケニル基を示す)で表される直鎖または分岐鎖状の置換コハク酸無水物、および

## 一般式(2):



(式中、 $\text{R}^2$ は炭素数1~27の直鎖または分岐

鎖状のアルキル基、 $\text{R}^3$ は炭素数2~28の直鎖または分岐鎖状のアルキル基もしくはアルケニル基を示し、かつ $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計が3~29である)で表される分岐鎖状置換コハク酸無水物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の置換コハク酸無水物を、木材組織中に含浸させ、木材組織中に存在する水酸基と反応せしめることを特徴とする改質木材の製造方法。

## 3 発 明 の 詳 細 な 説 明

## (産業上の利用分野)

本発明は改質木材の製造方法に関する。さらに詳しくは、木材と、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基もしくはアルケニル基を有する置換コハク酸無水物とを反応させることにより、寸法安定性、耐水性などに優れた木材を製造する方法に関する。

## (従来の技術)

木材は従来より建材、家具等の分野に於いて広く用いられている材料である。しかし、木材の主成分はきわめて親水性が高いセルロースであるた

め、空気中の水分に影響されやすく、湿度が高くなると吸湿して体積膨張したり、また逆に湿度が低いと収縮するという現象がおこり、その結果木材に、そり、狂い、割れなどが発生するという欠点がある。また、耐水性が十分でないため、水中や高湿度雰囲気下では木材内で分解菌の活動がおこり木材が朽ちてしまうという欠点がある。

かかる木材の諸性質を改良することは木材を有効利用する上で非常に重要であるため、従来より木材に寸法安定性及び耐水性を付与せんとする試みが活発に行われている。

一般的には、木材の成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの分子中に存在する水酸基を脂肪酸などを用いてエステル化することにより、木材に疎水性及び高効果を付与する方法が採用されている。こうしたエステル化された木材の例としては、たとえばアセチル化木材、プロピオニル化木材、ブチロイル化木材、カプロイル化木材、ラウロイル化木材、ステアロイル化木材等が挙げられる。これらの中で実用化されている

ものとしてアセチル化木材があるが、アセチル基は疎水性が小さいため、木材を十分に疎水化できないことから、より疎水性の強い脂肪酸とのエステル化により木材を高度に疎水化することが要望されている。

従来よりエステル化方法としては、脂肪酸とセルロースの水酸基とを直接的に脱水反応させる方法が知られているが、セルロース成分中の水酸基の反応性が低いため高温下でも該反応は充分には進行せず、該方法は到底採用し難い。

そのため高反応性エステル化試薬として、脂肪酸ハライドまたは脂肪酸無水物が使用されている。しかしながら、酸ハライドを使用した場合には反応時に多量に副生するハロゲン化水素に起因して木材自体が劣化を起こすため、通常アミンや塩基性物質等を添加して副生ハロゲン化水素を中和する必要があるが、副生塩の除去操作が非常に困難となる不利がある。他方、脂肪酸無水物を反応させる場合には反応した脂肪酸と同量の脂肪酸が副生するため、該副生脂肪酸の除去操作が必要

となる。また、無水マレイン酸、無水コハク酸等の酸無水物を60℃以上の熔融状態で木材小片と反応させる方法も提案されている(特開昭59-33133号公報)。この方法は副生物が生成しない点では有利であるが、木材に導入される疎水基が小さいため、前記のアセチル化木材と同様な理由で満足しうる方法ではない。またこれらの酸無水物は常温で固体であるため、木材へ導入するには熔融状態で行わねばならず危険性があり且つ多大なエネルギーを必要とする。

最近、エステル化木材の一つとしてアルキルケテンダイマーを木材に反応させる方法が提案されている(木材工業, Vol. 44, No. 10, P476 ~ 480, 1989年)。この方法は副生物が出ないという点では優れた方法であり、アルキルケテンダイマーは4員環エノールラクトンとしてカルボキシル基を活性化しうる好材料であるものの、上記酸ハライドや酸無水物と比べ木材中の水酸基との反応性が非常に弱いため高温長時間の処理が必要となり、エネルギー的に不利な方法である。さらにはアルキ

ルケテンダイマーは常温にて固体であり、木材注入時に加熱熔融の必要があり安全性、省エネルギーの点で不利がある。アルキルケテンダイマーを各種溶剤に溶解して行う方法もあるが、溶解度が低く充分な反応濃度とならないため反応が十分進行しない。また水性エマルジョンとすることもできるが粒子径が比較的大きいため木材の内部までアルキルケテンダイマーを導入することは期待出来ない。

他の改質方法として、ポリエチレングリコールを木材に注入する方法もあるがポリエチレングリコールは親水性ポリマーであるため塗装作業性に問題があり、また得られた改質木材の耐朽性などの点でも不満足である。

(発明が解決しようとする問題点)

以上のように、木材の吸湿性および耐水性を改良し寸法安定性を付与する方法は種々知られているが、いずれも経済的、技術的に満足しえず、実用化に至っていないのが現状である。しかして本発明は、室温下で容易に木材に含浸できる高反応

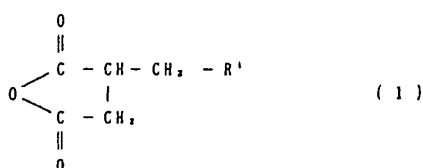
性の改質剤を選択し、該改質剤を用いることにより寸法安定性、耐水性などの良好な諸性能を有する改質木材を提供することを目的とする。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは上記目的に基づき鋭意検討した結果、特定の置換コハク酸無水物が、室温下でも非常に容易に木材に含浸し、かつ高反応性であり、しかもこれを含浸して得られる改質木材が寸法安定性、耐水性などの点で極めて良好であることを見出した。本発明はかかる事実に基づき完成されたものである。

即ち本発明は、

一般式(1)：



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 3～29 のアルキル基またはアルケニル基を示す) で表される直鎖または

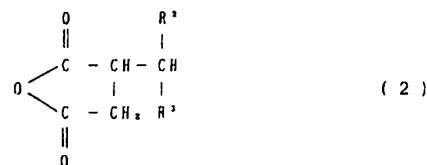
ン酸の付加反応によりえられる。一般式(1)中、 $\text{R}^1$  は、好ましくは炭素数 7～20 のアルキル基またはアルケニル基である。

該置換コハク酸無水物の具体例としては、n-ブテニルコハク酸無水物、n-ヘキセニルコハク酸無水物、n-オクテニルコハク酸無水物、n-デカニルコハク酸無水物、n-ヘキサデセニルコハク酸無水物、n-オクタデセニルコハク酸無水物、n-エイコセニルコハク酸無水物、イソヘキセニルコハク酸無水物、イソオクテニルコハク酸無水物、イソデカニルコハク酸無水物、イソヘキサデセニルコハク酸無水物、イソオクタデセニルコハク酸無水物、イソエイコセニルコハク酸無水物、トリイソブテニルコハク酸無水物、テトライソブテニルコハク酸無水物などがあげられ、またこれらの不飽和置換コハク酸無水物を水素添加反応させてえられる飽和置換コハク酸無水物をあげることができる。

一般式(2)で表される分岐鎖状置換コハク酸無水物は内部オレフィンと無水マレイン酸との付

分岐鎖状の置換コハク酸無水物、および

一般式(2)：



(式中、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～27 の直鎖または分岐鎖状のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数 2～28 の直鎖または分岐鎖状のアルキル基もしくはアルケニル基を示し、かつ  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  の炭素数の合計が 3～29 である) で表される分岐鎖状置換コハク酸無水物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の置換コハク酸無水物を、木材組織中に含浸させ、木材組織中に存在する水酸基と反応せしめることを特徴とする改質木材の製造方法に関する。

本発明において、一般式(1)で表される置換コハク酸無水物は末端に二重結合を有する $\alpha$ -オレフィンまたはそれらのオリゴマーと無水マレイ

ン酸の付加反応によりえられる。一般式(2)中、 $\text{R}^2$  は好ましくは炭素数 1～18 の直鎖または分岐鎖状のアルキル基であり、 $\text{R}^3$  は好ましくは炭素数 2～19 の直鎖または分岐鎖状のアルキル基もしくはアルケニル基であり、かつ  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  の炭素数の合計が 7～20 であるのが良い。

該置換コハク酸無水物の具体例としてはデセン-5、ドデセン-6、テトラデセン-7、ヘキサデセン-7、オクタデセン-9、エイコセン-11 などの内部オレフィンと無水マレイン酸との付加物などがあげられ、またこれらの不飽和置換コハク酸無水物を水素添加反応させてえられる飽和置換コハク酸無水物をあげることができる。

前記 $\alpha$ -オレフィンまたは内部オレフィンと無水マレイン酸との反応は、触媒の存在下または不存在下に、好ましくは不活性ガス雰囲気下で常圧または加圧下で行なう。反応温度は 180～250℃、好ましくは 190～220℃とし、反応時間は 1～50 時間、好ましくは 10～36 時間とするのがよい。

オレフィン類と無水マレイン酸とのモル比はとくに限定されないが、通常オレフィン類 1モルに対して無水マレイン酸 0.4 ~ 2モル、好ましくは 0.8 モル ~ 1.3 モルとするのが適当である。反応終了後、未反応のオレフィン類と無水マレイン酸を蒸留して除去することにより置換コハク酸無水物をうるることができる。

本発明に用いられる木材の種類としては特に制限はなくマツ、スギ、ヒノキなどの針葉樹及びカバ、ナラ、ラワン等の広葉樹など種類を問わずいずれも使用できる。またこれらの木材の小片あるいは木粉等にも適用できる。本発明においては、使用する置換コハク酸無水物が水とも反応するため、これらの木材は通常 10% 程度、好ましくは 5 % 以下の水分量となるように乾燥されているのが望ましい。

次に本発明の処理方法を手順を追って説明する。まず、木材は熱風乾燥器や真空乾燥器によりあらかじめ乾燥を行い上記範囲の水分量に調整しておくのがよい。木材の乾燥が不十分である場合

エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等を例示できる。これらの溶剤は置換無水コハク酸と任意の割合で添加して使用できる。

置換コハク酸無水物の使用量は木材の形状、大きさ、処理方法などにより異なるが、一般的には木材 100重量部に対して 1~2000重量部、好ましくは 5~500重量部とされる。1重量部未満であると寸法安定化及び耐水化が十分でなく、2000重量部を超えた場合にはこれ以上を含浸させることはできず過剰に使用する意義がない。なお、木材に注入されなかった残余の置換無水コハク酸はそのまま再使用できるため経済的に有利である。

前記処理時間は木材の種類、形状、大きさ、圧力により著しく異なるが浸漬処理した場合は 0.1 時間 ~ 48 時間程度、好ましくは 1 時間 ~ 30 時間とされる。0.1 時間未満では含浸が不十分であり、また 48 時間を超えてもこれ以上を含浸出来ず時間的に無駄である。注入する際の温度は置換無水コ

ハク酸が常温で液体のため常温で行うのが最も好ましいが通常 0℃ ~ 60℃、好ましくは 15℃ ~ 50℃ である。0℃ 未満では置換無水コハク酸の粘度が大きくなり処理がむずかしい。また 60℃ を超える温度で行ったとしても、それ以下の温度で行う場合と同程度の含浸効果しかなく無意味である。

ついで、常圧、減圧または加圧下に該木材を置換コハク酸無水物に浸漬したり、置換コハク酸無水物を木材に刷毛などにより塗布することにより置換コハク酸無水物を木材組織中に含浸させる。これらの処理回数は任意であり処理を何段階かに分けて行うこともできる。

本発明で使用する置換コハク酸無水物は室温で液体であるので加熱溶融することなくそのまま使用できるが、置換コハク酸無水物を溶剤で希釈して用いることもできる。用いる溶剤としては置換コハク酸無水物に対して非反応性のものが必須とされ、具体的にはヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン系溶剤；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸

ハク酸が常温で液体のため常温で行うのが最も好ましいが通常 0℃ ~ 60℃、好ましくは 15℃ ~ 50℃ である。0℃ 未満では置換無水コハク酸の粘度が大きくなり処理がむずかしい。また 60℃ を超える温度で行ったとしても、それ以下の温度で行う場合と同程度の含浸効果しかなく無意味である。

上記のような操作により、木材に置換コハク酸無水物を作用させる。浸漬法により含浸させた場合は容器中の木材を取り出し必要に応じて表面に残存する置換コハク酸無水物を除去する。この状態で木材に含浸された置換無水コハク酸は殆ど木材と反応しているが、場合に応じてさらに反応を完結させるために熱処理をしても良い。この温度は通常 40℃ ~ 200℃、好ましくは 50℃ ~ 150℃ である。200℃ を超える温度では木材の劣化が起こり好ましくない。また塗布処理による場合も上記条件と同様である。

本発明における置換コハク酸無水物と木材とのエステル化反応は無触媒下でも十分に進行するが、エステル化反応をさらに促進するためにはト

リエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン等のような置換コハク酸無水物との相溶性が良好な触媒を使用することもできる。これらの触媒は木材の処理時に置換コハク酸無水物と同時に存在させておくのがよい。

木材に対する置換コハク酸無水物の導入率は、得られた木材の処理前後の重量増加率から求めることが出来る。

以上のような本発明方法により製造される改質木材は、これを赤外線吸収スペクトルにより分析すると置換コハク酸無水物に起因する1860及び1780 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は消失し、1720 $\text{cm}^{-1}$ のエステル吸収がみられた。置換コハク酸無水物は木材中の水酸基と反応し木材の疎水性を増大することにより、改質木材の耐水性を向上でき、さらには含浸による嵩効果により寸法安定性が付与される。

次に参考例および実施例によりさらに本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

#### 参考例 1

第1表のごとく参考例1～5でえられた置換コハク酸無水物に100℃で2時間乾燥したブナ材を25℃、8Kg/ $\text{cm}^2$ で2時間浸漬処理した後、100℃の熱風乾燥器にて1時間処理し、第1表に示す重量増加率の改質木材をえた。

#### 実施例 6

参考例5でえられた置換コハク酸無水物に100℃で2時間乾燥したブナ材を25℃、常圧で24時間浸漬処理した後、100℃の熱風乾燥器にて1時間処理し、第1表に示す重量増加率の改質木材をえた。

#### 実施例 7

参考例5でえられた置換コハク酸無水物に100℃で2時間乾燥したブナ材を25℃、常圧で2時間浸漬処理した後、100℃の熱風乾燥器にて1時間処理し、第1表に示す重量増加率の改質木材をえた。

これら実施例でえられた改質木材をJIS Z2105の方法で吸湿量を測定した。

n-オクテン-1に無水マレイン酸を付加反応させることにより相当する置換コハク酸無水物をえた。

#### 参考例 2

n-オクタデセン-1に無水マレイン酸を付加反応させることにより相当する置換コハク酸無水物をえた。

#### 参考例 3

炭素鎖数14の分岐鎖状 $\alpha$ -オレフィンに無水マレイン酸を付加反応させることにより相当する置換コハク酸無水物をえた。

#### 参考例 4

炭素鎖数20の分岐鎖状 $\alpha$ -オレフィンに無水マレイン酸を付加反応させることにより相当する置換コハク酸無水物をえた。

#### 参考例 5

オクタデセン-9に無水マレイン酸を付加反応させることにより相当する置換コハク酸無水物をえた。

#### 実施例 1～5

$$\text{吸湿量 (g/cm}^2\text{)} = (W_{24h} - W_{0h}) / A$$

$W_{0h}$  : 40℃、75%の湿気度条件下で平衡したときの重量(g)

$W_{24h}$  : 24時間目の重量からパラフィンの重量を差し引いた重量(g)

A : 吸湿面積( $\text{cm}^2$ )

また25℃の恒温水槽中に7日間浸漬後、抗膨潤率(ASE)の測定を行った。

$$\text{抗膨潤率 (ASE)} = (V_0 - V_1) / V_0$$

$V_0$  : 無処理材の容積膨潤率

$V_1$  : 処理材の容積膨潤率

これらの結果を第1表に示す。

#### 比較例

実施例で用いた置換コハク酸無水物のかわりにポリエチレングリコール( $M_w=800$ )を用いた以外は同様に処理し吸湿量および抗膨潤率を測定した。結果を第1表に示す。

[以下余白]

## (発明の効果)

本発明においては、特定の置換コハク酸無水物を使用するため木材への含浸が容易であり、木材組織との反応が常温程度で充分進行し、しかも副生物が生じないなどの製造時の優位性がある。さらには本発明方法により耐水性、寸法安定性に優れた改質木材を容易に提供できる。従って、本発明方法で得られた改質木材を使用することにより、木質パネルや化粧単板に用いた場合に剥離や割れなどを有効に防止でき、さらには屋外や水回りなどでの使用に耐えうるなどの種々の効果が奏せられる。

荒川化学工業株式会社

第 1 表

実施例 No.	置換コハク 酸無水物	重量増加率 (%)	吸湿量 (mg/cm <sup>2</sup> )	抗膨潤率 (%)
1	参考例1	32.5	5.3	70.9
2	" 2	33.0	4.6	78.2
3	" 3	25.2	4.1	84.0
4	" 4	27.5	4.5	81.5
5	" 5	34.7	3.2	86.4
6	" 5	20.2	3.1	80.2
7	" 5	9.9	4.7	65.2
比較例	-	30.7	30.8	73.0

**MANUFACTURE OF MODIFIED WOOD**

Patenttinumero: JP4070302  
Julkaisupäivä: 1992-03-05  
Keksijä(t): EZAKI YOUICHIROU  
Hakija(t): ARAKAWA CHEM IND CO LTD  
Pyydetty patentti: ☐ JP4070302  
Hakemusnumero: JP19900173798 19900630  
Prioriteettinumero(t):  
IPC-luokitus B27K5/00  
EC-luokitus  
Vastineet:

**Tiivistelmä**

**PURPOSE:** To improve the dimensional stability and the water resistance, etc., of wood by a method in which the structure of the wood by a method in which the structure of the wood is impregnated with a specified substituted succinic acid-anhydride, and said anhydride is react with hydroxy group.

**CONSTITUTION:** At least one kind of the anhydride of substituted succinic acid is used from the group composed of the substituted succinic acid-anhydride of straight chain or branched chain shown by the formula I and the substituted succinic acid-anhydride of the branched chain shown by formula II. Wood has been dried to the moisture value of at most 5%. The wood is dipped in the anhydride of substituted succinic acid, and is impregnated with said anhydride. The substituted succinic acid-anhydride reacts with the hydroxy group in the wood and increases the hydrophobic nature of the wood, whereby the water resistance and dimensional stability of the modified wood are improved.

Tiedot otettu esp@cenetin tietokannasta - I2